



AUSGEGEBEN AM
11. MARZ 1965

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr 977 130

KLASSE 121 GRUPPE 15 02

INTERNAT. KLASSE C 01 b

C 11117 IV a/12 i

Joseph Richard Cox und Thurman Edward Brown,
Corpus Christi, Tex. (V. St. A.)
sind als Erfinder genannt worden

Pittsburgh Plate Glass Company, Pittsburgh, Pa. (V. St. A.)

Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxyd

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 24. April 1955 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 9. August 1956

Patenterteilung bekanntgemacht am 11. Februar 1965

Die Priorität der Anmeldung in den V. St. v. Amerika vom 28. April 1954 (426 294)

ist in Anspruch genommen

Es ist bekannt, daß man Wasserstoffperoxyd durch aufeinanderfolgendes Hydrieren und Oxydieren bestimmter organischer Verbindungen mit anschließendem Ausziehen des mit Wasser aus der organischen Verbindung entwickelten Wasserstoffperoxyds gewinnen kann. Bei einem typischen Verfahren dieser Art wurden bestimmte Chinone, wie 2-Äthylanthrachinon, verwendet. Solche Verfahren wurden in den USA.-Patentschriften 2 158 525, 2 215 883, 2 657 980 und 2 668 753 beschrieben.

Bei den genannten Verfahren hydrierte man die Ausgangsstoffe gewöhnlich in Gegenwart eines metallischen Hydrierkatalysators, wie Palladium, Raneynickel od. dgl. Der metallische Katalysator befindet sich gewöhnlich auf einem Träger, wie

aktiver Tonerde, Aktivkohle, Kieselgel od. dgl., und wird durch Rühren in dem Chinon oder dessen Lösung suspendiert gehalten, oder er befindet sich in einer ruhenden Schicht, durch die man die Lösung hindurchleitet. Durch die Hydrierung wird das Chinon in das entsprechende Hydrochinon umgewandelt.

In der Oxydationsstufe wird das bei der Hydrierung erhaltene Hydrochinon von dem Katalysator abgetrennt und dann mit Luft oder Sauerstoff oxydiert, wodurch das Chinon regeneriert wird und Wasserstoffperoxyd entsteht. Dieses Verfahren wird gewöhnlich so durchgeführt, daß man einfach Luft oder Sauerstoff ohne Verwendung eines Katalysators durch eine Hydrochinonlösung hindurchbläst.

Im Anschluß an die Oxydationsstufe zieht man die Lösung mit Wasser aus. Diese Stufe wird im folgenden »Extraktionsstufe« genannt. Die wäßrige Phase enthält das Wasserstoffperoxyd, das durch Destillation gewonnen oder gelöst verwendet werden kann. Die organische, aus dem Chinon und dessen etwaigen Lösungsmitteln bestehende Phase wird in aufeinanderfolgenden Kreisläufen erneut zur Herstellung von weiterem Wasserstoffperoxyd verwendet.

Der Verfahrensverlauf wird dadurch etwas verwickelter, daß der Katalysator in der Hydrierstufe dazu neigt, vorübergehend seine Aktivität zu verlieren. Wird er als Suspension in der Lösung angewandt, so ballt er sich oft zusammen und setzt sich in solchem Umfange ab, daß wenig oder gar kein Katalysator mehr in der Flüssigkeit suspendiert bleibt. Dies ist recht unangenehm, da unter solchen Umständen keine Hydrierung mehr möglich ist.

Es wurde nun gefunden, daß man diese Schwierigkeiten vermeiden oder weitgehend verringern kann, wenn man die Chinonlösung nach der Extraktion und unmittelbar vor ihrer Rückführung in die Hydrierungsstufe um 2,8 bis 28° C erwärmt und die Hydrierung bei einem Wassergehalt der Lösung von etwa 50 bis 95 % des Sättigungsgrades durchführt. Hierdurch wird einmal das Absetzen des Katalysators auf ein Mindestmaß reduziert oder fast ganz verhindert und zum anderen die Neigung des Katalysators, inaktiv zu werden, beträchtlich verringert.

Die Extraktionsstufe sollte vorzugsweise bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vor sich gehen. Um die Wassermenge in der organischen Phase und die Menge der organischen Bestandteile in der wäßrigen Phase möglichst klein zu halten, d. h. um eine möglichst scharfe Trennung der Phasen zu ermöglichen, erwies sich meist die Anwendung von Temperaturen unter etwa 37° C als günstig. Dementsprechend ist die Temperatur des wäßrigen Phase am Ende der Extraktionsstufe verlassenden organischen Lösungsmittels unter 37° C und vorzugsweise bei 10 bis 27° C zu halten.

Die so vom Wasser abgetrennte organische Phase ist bei der Extraktionstemperatur mit Wasser praktisch gesättigt. Diese Lösung kann man zur Entfernung von Teer und ähnlichen Verunreinigungen mit Adsorptionsmitteln, wie Tonerde, behandeln, bevor man sie zur Hydrierstufe zurückführt. Häufig enthält diese Lösung noch eine geringe Menge Wasserstoffperoxyd, die gegebenenfalls vor der Hydrierung zerstört werden kann, und auch etwas Wasser. Das Vorhandensein von Wasser in begrenzter Konzentration, die unter dem Sättigungsgrad liegt, ist deshalb günstig, weil hierdurch die Hydriergeschwindigkeit beträchtlich zunimmt. Ein Wasserüberschuß ist jedoch unerwünscht, weil dadurch die Wirksamkeit des Katalysators leidet und die erwähnten Zusammenballungen verursacht werden können. Es ist daher erforderlich, daß die organische Phase bei der Hydriertemperatur zu etwa 50 bis 95 % mit Wasser gesättigt ist.

Aus der USA.-Patentschrift 2 369 912 ist zwecks Verhinderung der Verunreinigung des Katalysators eine teilweise Trocknung der Arbeitslösung oder die Durchführung der Extraktion bei niedrigeren Temperaturen, als für die anderen Schritte angewandt, bekannt. Zahlenangaben über die Temperaturunterschiede zwischen Extraktions- und Hydrierlösung sowie über das Ausmaß der Trocknung finden sich dort aber nicht.

Zur Durchführung des Verfahrens nimmt man Chinone für die Hydrierung. Typische Verbindungen dieser Art sind die 2-alkylierten Anthrachinone, z. B. 2-Äthyl-, 2-Methyl-, 2-n-Propyl- und 2-tert-Butylanthrachinon und die entsprechenden Tetrahydroanthrachinone, wie 2-Äthyltetrahydroanthrachinon u. dgl.

Die obigen Verbindungen werden in Form von Lösungen angewandt, und zwar gelöst in einem organischen Lösungsmittel, das mit Wasser möglichst nicht mischbar ist und das Chinon und das daraus durch Hydrierung erhaltene Hydrochinon zu lösen vermag. Gewöhnlich nimmt man hierfür Lösungsmittelgemische. Typische Lösungsmittelgemische dieser Art sind Gemische aus einem primären oder sekundären Alkohol, wie Amylalkohol, Hexanol, Cyclohexanol, Diisobutylcarbinol usw., mit Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Xylol, α -Methylnaphthalin oder dergleichen Ester des Cyclohexanols und alkylsubstituierter Cyclohexanole mit einbasischen Säuren, wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure od. dgl., erwiesen sich als Lösungsmittel für die Durchführung der vorliegenden Erfindung als besonders brauchbar. Eins der besten Lösungsmittel ist Methylcyclohexylacetat. Diese Lösungsmittel können mit oder ohne andere Lösungsmittel, wie Benzol, Diäthylbenzol, Triäthylbenzol od. dgl., benutzt werden.

Die Temperatur der Hydrierstufe liegt gewöhnlich zwischen 10 und 52° C, wobei die jeweils beste Temperatur von der für die Extraktionsstufe gewählten abhängt. Der hier gebrauchte Ausdruck »Extraktionstemperatur« bezieht sich auf die Temperatur der organischen Phase nach ihrer Trennung von der wäßrigen Phase. Bei Extraktion in einer Gegenstromsäule stellt demgemäß die Temperatur der organischen Phase an der Ablaufstelle der Extraktionssäule, wo die organische Phase die wäßrige Phase verläßt, die Extraktionstemperatur dar. Dies gilt auch dann, wenn die Temperatur an anderen Stellen der Säule wesentlich höher oder niedriger liegt.

Es ist nicht erforderlich, daß die Hydriertemperatur sehr viel höher liegt als die Extraktionstemperatur. Gewöhnlich genügt ein Unterschied von 2,8 bis 14° C (selten 28° C) zwischen der Temperatur des an der Extraktionsteil der Säule verlassenden organischen Lösungsmittels und der Hydriertemperatur. Die Hydriertemperatur überschreitet selten 52° C.

Nach der Hydrierung entfernt man den Katalysator, oxydiert die Lösung zur Erzeugung des Wasserstoffperoxyds und leitet sie nach Extraktion des Wasserstoffperoxyds im Umlauf zurück.

Das folgende Beispiel dient zur Veranschaulichung des Verfahrens:

Beispiel

5 Man löste 2-Äthylanthrachinon in einem aus 15 Volumteilen Triäthylbenzol und 8 Volumteilen Methylcyclohexylacetat bestehenden Lösungsmittelgemisch zu einer im Liter Lösungsmittel 42 g 2-Äthylanthrachinon enthaltenden Lösung auf.
10 Etwa 380 l dieser Lösung wurden in eine Hydrierkammer gebracht, worauf die Umlaufführung weiterer Lösung mit einer Geschwindigkeit von 11,3 l in der Minute und zu dem Reaktionsbehälter begann. Die Lösung wurde aus der Hydrierkammer durch ein zur Entfernung von Katalysator geeignetes Filter abgezogen und mit einer Geschwindigkeit von etwa 11,3 l in der Minute in einem 570 l Lösung fassenden Oxydationsbehälter gepumpt.
15 Aus diesem Behälter wurde die Lösung nach der Oxydation mit derselben Geschwindigkeit abgezogen und unten in eine kontinuierliche Extraktionsäule geleitet, in die von oben her Wasser zufließt. Die oben aus der Säule austretende Lösung wurde durch eine mindestens 60 cm hohe Schicht aus aktiver Tonerde mit einer Teilchengröße von 1,2 bis 2,3 mm geleitet, worauf die Lösung in den Hydrierbehälter zurückfließt.

Nach Einsetzen des Umlaufes blies man das Hydriergefäß mit Stickstoff aus, suspendierte als
30 Katalysator 2,27 kg Palladiummetall auf Tonerde als Träger in der im Hydrierbehälter befindlichen Lösung und leitete Wasserstoffgas in das Gemisch mit einer Geschwindigkeit von 0,17 bis 0,2 m³ in der Minute ein, gemessen unter 760 mm und bei
35 21°C, wodurch das Gemisch lebhaft durchgerührt, der Katalysator suspendiert und das Anthrachinon hydriert wurde. Dieses Verfahren wurde kontinuierlich durchgeführt, indem man frische Lösung mit einer Geschwindigkeit von 11,3 l in der Minute
40 zugab und hydrierte Lösung abzog, die das 2-Äthylanthrachydrochinon in Mengen enthielt, die 4 bis 5 g Wasserstoffperoxyd entsprachen. Zur Beibehaltung dieser Hydriergeschwindigkeit wurde von Zeit zu Zeit weiterer Katalysator zugesetzt. Während der

Hydrierung wurde die Lösung auf 26 bis 52°C 45 gehalten.

Die hydrierte Lösung wurde kontinuierlich aus dem Hydriergefäß entnommen, von dem Katalysator abfiltriert und in einen Reaktionsbehälter geleitet, wo sie bei einer Temperatur der Umgebung von etwa 30°C, gewöhnlich etwa 32°C, mit Luft umgesetzt wurde, bis das Anthrachydrochinon praktisch ganz oxidiert war. Die oxidierte Lösung wurde mit höchstens etwa 27°C warmem Wasser im Verhältnis von etwa 1 Raumteil Wasser auf 30 Raumteile Lösungsmittel ausgezogen, wobei man eine wäßrige Lösung mit 12 Gewichtsprozent H₂O₂ erhielt.

Die bei der Extraktionstemperatur mit Wasser gesättigte organische Lösung wurde zur Entfernung von mitgeführtem Wasser, Teeren u. dgl. durch eine Schicht aktiver Tonerde geleitet. Die so behandelte Lösung wurde auf eine Temperatur erwärmt, die um 2,7 bis 8,3°C höher lag als diejenige der Extraktion. Die erwärmte Lösung wurde zur erneuten Hydrierung, wie oben beschrieben, wieder in den Hydrierbehälter zurückgeleitet. Das Verfahren wurde lange Zeit hindurch ohne merkliches Auftreten von Zusammenballungen und Verschlechterung des Katalysators durchgeführt. 70

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxyd durch Hydrierung eines Chinons in organischer Lösung in Gegenwart eines Palladiumkatalysators, Oxydation des hydrierten Produktes zur Regenerierung des Chinons und Erzeugung von Wasserstoffperoxyd, Extraktion des gebildeten Wasserstoffperoxyds und Rückführung des regenerierten Chinons zur erneuten Hydrierung, dadurch gekennzeichnet, daß man die Chinonlösung nach der Extraktion und unmittelbar vor der Rückführung in die Hydrierungsstufe um 2,8 bis 28°C erwärmt und die Hydrierung unter Verwendung eines in der Hydrierlösung suspendierten Katalysators bei einem Wassergehalt der Lösung von etwa 50 bis 95 % des Sättigungsgrades durchführt. 85

Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxyd

Publication number: DE977130 (C)

Publication date: 1965-03-11

Inventor(s): COX JOSEPH RICHARD; BROWN THURMAN EDWARD

Applicant(s): PITTSBURGH PLATE GLASS CO

Classification:

- **International:** C01B15/023; C01B15/00

- **European:** C01B15/023

Application number: DE1955C011117 19550424

Priority number(s): USX977130 19540428

Abstract not available for **DE 977130 (C)**

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide